

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-118160

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>B 03 D 1/02  
G 01 N 27/38  
27/46

識別記号

庁内整理番号

B-8215-4D  
7363-2G  
B-7363-2G

⑬公開 昭和61年(1986)6月5日

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

⑭発明の名称 高価な材料の処理工程における電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定および調整方法

⑮特 願 昭60-241780

⑯出 願 昭60(1985)10月30日

優先権主張 ⑰1984年10月30日⑱フィンランド(FI)⑲844246

⑳発 明 者 セツボ ビルホ ラン フィンランド共和国 02230 エスポ マティンカトウ  
タブスカ 24 A 6  
㉑発 明 者 セツボ オラビ ヘイ フィンランド共和国 28220 ポリ マルヤスタヤンティ  
マラ エ 9  
㉒出 願 人 オウトクンプ オイ フィンランド共和国 00100 ヘルシンキ、テーレンカト  
ウ 4  
㉓代 理 人 弁理士 香取 孝雄 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高価な材料の処理工程における電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定および調整方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 高価な材料が電気化学ポテンシャルと成分含有量に基づいて定義された再生範囲値の助けにより一箇にまたは分離して再生される高価な材料の処理工程における電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定および調整方法において、該方法は、

電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定が少なくとも1つの電極を用いて実行され、その結果、該電極の物理化学状態を規定するためおよび該電極を保護するため該電極上に、前記測定された電気化学平衡ポテンシャルと異なる供給電圧を印加し、

該供給電圧が測定作業の開始前にスイッチオフされることを特徴とする高価な材料の処理工程に

おける電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定および調整方法。

2. 特許請求の範囲第1項記載の方法において、前記電気化学ポテンシャルおよび／または添加物含有量の測定が少なくとも1つの鉱物電極により実行されることを特徴とする高価な材料の処理工程における電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定および調整方法。

3. 特許請求の範囲第1項または第2項記載の方法において、前記電極の物理化学状態を調整した後、該電極を保護するため、前記供給電圧を前記測定された電気化学平衡ポテンシャルの方に変化させることを特徴とする高価な材料の処理工程における電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定および調整方法。

4. 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の方法において、還元反応が前記電極上で行われる時に、該電極を保護するため測定作業の合い間に前記供給電圧を陽極の方向に変化させることを特徴とする高価な材料の処理工程におけ

る電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定および調整方法。

5. 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の方法において、酸化反応が前記電極上で行われる時に、該電極を保護するため調定作業の合い間に前記供給電圧を陰極の方向に変化させることを特徴とする高価な材料の処理工程における電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定および調整方法。

6. 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の方法において、前記電気化学ポテンシャルと添加物の含有量の測定作業がいずれも分離された測定電極により実行されることを特徴とする高価な材料の処理工程における電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定および調整方法。

7. 特許請求の範囲第4項記載の方法において、前記電気化学ポテンシャルと添加物含有量の測定および調整は、少なくとも電気的に連結された別々の工程段階において実行されることを特徴とする

的なパラメータの助けにより実行される。この調整方法は、比較的同質の組成をもった豊富な高品質の材料に適している。しかし、例えば完全な混合鉱物に関しては、経験的なパラメータを使用しても経済的に理想とする再生率の結果が得られない。これらの欠点を解消するため、さまざまな電気化学的、熱力学的および物理的方法が試みられた。しかしながら使用された方法では、処理工程の様々な段階で様々な成分の作用と化学的性質の詳細な情報を必要とする。

高価な鉱物を処理するための重要な工程、すなわち浮遊選鉱を観察しよう。この時、調整は電気化学ポテンシャルの助けで行う。凝集剤によるさまざまな鉱物の浮遊選鉱において、浮遊選鉱工程の化学的性質は、問題とする特定の鉱石に従って変化する。硫化鉱石の浮遊選鉱において、重要な因子（電気化学ポテンシャルは別として）は凝集剤の含有量の他に例えば浮遊選鉱の間のpH値である。高価な鉱物について理想的な浮遊選鉱結果を得るため、前記鉱物により調定されたEh-pH

高価な材料の処理工程における電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定および調整方法。

8. 特許請求の範囲第1項、第3項、第4項、第5項または第6項のいずれかに記載の方法において、鉱物ごとに得られた電気化学ポテンシャルの差を成分含有量の決定に利用することを特徴とする高価な材料の処理工程における電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定および調整方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 技術分野

本発明は高価な材料の処理工程における電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定および調整方法に関する。このとき、工程の所望の条件は、処理される材料に従って高価な鉱物が一揃にまたは別々に有利に再生できるようにされている。

#### 背景技術

高価な鉱物の処理工程の調整は、一般的に経験

システム（電気化学ポテンシャルとpHにより形成された）に精通することが有利である。そしてそのシステムは第1図の概要図に図解されている。第1図はシステム $\text{Me-S-KEX-H}_2\text{O}$ のための浮遊選鉱範囲を示す。この時硫酸塩の大規模な形成活動が妨げられる。可能なシステムの数是非常に大きいにもかかわらず、それらの処理のための原理は似かよっている。粉碎の間、作業点は $\text{Me}^0$ と $\text{Me}_x\text{S}_{1-y}$ の限界近くに置かれる。この時、金属の棒と小球が使用される。したがって凝集剤 $\text{EX}^-$ は硫化金属 $\text{MeS}$ の表面上に粘着しない。スラリーの中で空気にさらす間、電気化学ポテンシャルは陽極の方向に変化する。そして $\text{MeS}$ が化学的化合物、すなわち $\text{MeEX}$ を凝集剤と共に形成する領域に入る。このようにさまざまな鉱物のための浮遊選鉱範囲は、与えられた含有量を有する予定された凝集剤を使用すると、確定できる。さらにこの方法の所望の選択度を達成するためには、所望の浮遊選鉱範囲に容易にそして簡単なやり方で到達せねばならない。それぞれ、もしいくつかのさまざま

まな鉱物が互いに聚集して同時に浮遊されるならば、Eh-pHシステムにおける特定の有利な浮遊選鉱範囲を各鉱物ごとに決定できる。そしてその後、浮遊選鉱は決定された浮遊選鉱範囲のすべてに共通のEh-pH領域内で実行できる。

浮遊選鉱工程においては、電気化学ポテンシャルが測定できるパラメータである沈殿と溶解の工程やいわゆるバクテリア分解におけると同様に、測定作業は先行技術では一般的に非溶解性白金電極により実行される。さまざまな異なる鉱物化合物からなる電極もまたいくつかの研究計画に使用された。しかしながら、問題とする工程に応じて、特定の有機添加物、アルカリ塩、鉱黄、さまざまなヒ素化合物および例えばシリカゲルが電極の表面にコーティング層を形成する傾向がある。この層は測定結果に基づいて実行される工程の調整ばかりでなく、真のポテンシャルまたは含有量の測定を本質的に妨げる。さらに、同じ材料からなる電極でさえも、例えばそれらの製造工程により、したがってそれらの反応における作用によ

程成分と同じ材料で、有利に製造された鉱物電極を使用することにより、電極の物理化学的状态を調整すること、および／または有害なコーティング層の組成物を分解すること、および同時に電極の測定表面と周囲の材料との間の反応平衡を改良することが可能である。このように電気化学ポテンシャルと添加物の含有量の両方の測定結果は工程において与えられ有効である各々の量の真の値に対応する。

電気化学ポテンシャルを測定する間、観察された工程の聚集剤により形成されるコーティング層の形成は、測定作業のさまざまな段階で電極に与えられる電圧を変化することにより妨げることができる。例えば、分解反応が電極上で行われる間に、正の消去電圧を電極上に与える。その結果、電極表面はすべての工程の試剤と添加物が電気化学的に清掃される。消去電圧の後、電圧を負の方向に変化させる。そして保護電圧を電極上に供給する。そのような電圧の大きさは処理される化合物に依存し、工程の一般的な条件に依存する。前

り異なるポテンシャルをもつことがあることが指摘される。ポテンシャルの差は一般的に予知できずに変化する。このように所望のEh-pH範囲の位置は有利な範囲から全くはずれてしまうことがある。そしてその場合に処理済み材料からの高価な鉱物の再生は困難で費用がかかる。

#### 目 的

本発明の目的はこのような従来技術の欠点を解消し、電気化学ポテンシャルおよび可能な添加物の含有量の測定および／または調整により高価な材料の再生が簡単で有利になり、その結果、高価な材料を所望の時に、別々にまたはいくつかの成分により形成されたグループで再生できる方法を実現することにある。

#### 発明の開示

本発明によれば、電気化学ポテンシャルおよび／または工程に添加されたまたは工程で生産された成分の含有量の測定は、工程の条件に適した電極を使用することによって実行される。例えば工程で与えられる成分に密接した材料で、または工

記電圧変化の後、電極への電圧供給を止める。その結果、電極の周囲の材料はその電極に対して平衡する。充分な平衡の後、従来の技術、例えばボルタンメトリック法により測定作業を実行する。この測定に関し、与えられた間隔で得られるサンプリング信号の助けにより測定信号から電気的な妨害信号を除去することが同時に可能であり、有利である。さらに、電極表面は有害なコーティング層の形成を防ぐために連続した乱流で有利に研磨することができる。同様のやり方で、有害なコーティング層の形成を防ぐために超音波および／または機械的清掃を使用できる。

周囲の金属により測定電極上で起こる反応によって、電極に供給される清掃電圧は負または正のいずれかが選択される。電極上での還元反応の間、正の消去電圧が選択され、その結果、本発明の方法に従い保護電圧を達成するために、供給電圧を消去電圧に対して負の方向に変化させるか、または測定されたポテンシャル値に対して正の方向に変化させる。これに反して酸化反応の間、本

発明の方法の消去電圧は負に選択される。そして供給電圧は保護電圧を発生するため、測定されたポテンシャルに対して負の方向に下げる。このように、還元の間、電圧は陽極の方向に変化され、酸化の間、陰極の方向に変化される。鉱物電極を使用することにより本発明の消去工程の後、電極反応に特別の注意をもって所望の平衡が早くしかも正確に回復される。

本発明による添加物および／または反応生成物の測定のために、ボルタメトリックに有利に基づいた電気化学測定方法も使用される。成分が反応する作業電極として問題の工程に良く適した材料で製造された電極を使用することにより、反応における電流および／またはポテンシャルは例えばボルタメトリックに基づく方法により測定できる。電極の物理化学状態を調整するために、および／または添加物の測定の間もコーティング層の形成を防ぐために、電極表面は電気化学ポテンシャルの測定中と同じやり方で清掃する。さらに、添加物の測定中、工程条件に起因する背景電

に、測定と調整は個々の測定点と調整すべき工程のさまざまな段階の両方で連続的に実行できる。

#### 実施例の説明

次に添付図面を参照して本発明の実施例を説明する。

第1図は既に先行技術の説明で議論してある。

第2図によれば、被測定材料は、スラリーが有利であるが、これは入口パイプ1を道して測定セル12に導入される。測定セル12の作用はボルタメトリックに基づいている。その結果、材料は対向電極3と参照電極8に接触する。同様に測定電極4、5に接触する。電気化学ポテンシャルを測定する電極4は、鉱物の電極であり、例えば酸化ニッケルにより有利に製造される。添加物を測定する電極も、鉱物の電極であり、例えば酸化ニッケルにより有利に製造される。電極3、4、5、8はすべて測定セル12のカバー9に固着され、さらにアダプタ10および導線11により測定セル12を

流も有利に除去できる。その場合に発生した電流ピークの領域はその電流の方に向かう背景電流を減ずることにより測定される。

電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定および調整に本発明の方法を使用することにより、処理すべき高価な鉱物はそれぞれ、少なくとも1つの測定点の助けにより、その再生が最良の結果を生ずる処理領域内に有利にもたすことができる。もし必要ならば、1つの測定点に電気化学ポテンシャル、さまざまな添加物および／または反応生成物を測定するためのいくつかの異なった電極を有利に設けることができる。本発明の方法において工程のさまざまな段階に測定電極を置くことも可能である。その結果、調整も各々の測定点で別々に実行される。その場合に測定結果すなわちさまざまな鉱物により示されたポテンシャルの相違は、先行技術と同様のいくつかの攪乱因子が系に含まれるとしても、さまざまな成分、例えばチオ硫酸塩とシアン化物の濃度として直接に有利に解釈することができる。このよう

コントロールする電子装置に接続されている。

コーティング層が電極表面に形成されるおそれのため、測定電極5には超音波を発生するための超音波振動子8および超音波水晶7（第2図）が設けられている。同様に他の電極に超音波を発生するそれぞれの設備を設けることは可能である。

測定作業の後、材料は測定セル12の外に出口パイプ2経由で排出される。得られた測定結果に基づき、例えば第3図に示された好ましい実施態様の装置を使用して工程を調整する。

第3図によれば、測定セル12の電極3、4および5から、信号がプロセッシングユニット14から増幅器15、S/H回路16およびアナログ／デジタル変換器17を道してデータプロセッシングユニット13に送られる。もし必要ならば、妨害信号の除去はS/H回路16で行う。データプロセッシングユニット13において、測定セル12の助けにより得られるプロセスパラメータ値は、あらかじめ知られたプロセッシング値と比較される。この比較に基

づき、プロセッシングユニット14は調整装置18により調整される。

以下の実施例から、本発明の方法は様々な工程、すなわち浮遊選鉱、溶解、沈殿に適用し得ることが明らかである。これらの工程では電気化学ポテンシャルはプロセスパラメータの1つとして使用される。結果的に、本発明の方法による測定に適した高価な鉱物の数は多い。先行技術において、電気化学ポテンシャルに基づくいくつかの異なる処理工程が開発されている。しかしこれらの工程においては、測定作業自体には、例えば測定電極を選択する方法によって、小さな注意が払われているにすぎない。さらに、本発明の方法ではいわゆる溶解温度方法のような他の新しい方法の使用が可能である。いわゆる溶解温度方法のような他の新しい方法は調整と管理が困難なためこれまで実行不可能だった。

#### 実施例 1

本発明の1つのより好ましい実施態様によれば

調整すると、酸化還元電位が所望値に留った。実施例の溶解工程において、電極の消去と保護の電圧は使用される酸化還元電位を考慮して陰極の方向に選択した。先行技術の方法に従い実行された参考実験において、ここでは本発明の方法は適用されなかったが、処理された溶解残留物のニッケル含有量は重量で4.2%だった。このように本発明の方法に従って処理された溶解残留物のニッケル含有量は、先行技術の方法に従って処理された溶解残留物のニッケル含有量のわずか8%程度だった。

#### 実施例 2

亜鉛の精製から得られた中性の溶液からコバルトを強固にするために本発明の方法を適用した。この接合はヒ素化合物と亜鉛の粉末を使用して実行された。ところで亜鉛の粉末の供給は測定電極により実行された電気化学的測定に基づいて調節した。その測定電極は $\text{Co}_x\text{As}$ 電極だった。電気化学ポテンシャルを $-547 \pm 5 \text{ mV SCE}$ に維持することにより、必要な亜鉛の粉末の量は化学量論値よりも

ば、硫化銅( $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ )中に豊富であり、硫化ニッケル( $\text{Ni}_x\text{S}$ )を重量で10.5%含んだ高程度のニッケル材料からの溶解残留物は、圧力炉の中で測定された電気化学酸化還元電位に基づき本工程に供給される空気を調節することにより圧力炉内で140℃の温度で溶解した。硫化銅 $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ で製造された鉱物電極により測定された酸化還元電位は、完全溶解工程期間中 $+510 \pm 5 \text{ mV Eh}$ に調節した。その場合に溶解電極に供給される空気もまた有利に調整できる。3時間の選択的な溶解工程の後、処理された溶解残留物におけるニッケルの濃度は重量で0.35%だった。

電気化学酸化還元電位を測定する前に、分離された測定作業の間に、負の消去電圧が測定電極に供給され、有利な長さの期間、すなわち10秒の後、電圧は5秒間より正の保護電圧に変化される。その後測定電極への電圧の供給は回路をスイッチオフされる。そして平衡期間、40秒の後、電気化学ポテンシャルの測定を実行した。酸化還元電位の得られた測定値に従って、空気の供給を

8%大きいだけだった。一方溶液のコバルト含有量は $85 \text{ mg/l}$ から $0.5 \text{ mg/l}$ に減少した。使用された消去と保護の電圧は、電気化学ポテンシャルに対して陽極の方向に選択した。電極の電圧消去に關し、供給電圧は電極を保護するために正の方向に変化させた。亜鉛の精製からの中性の溶液は、それぞれの工程環境におけるコバルト含有量を減少させるため先行技術の方法に従って処理したが、必要な亜鉛の粉末の量は化学量論値よりも85%大きかった。このようにこの工程で余分に必要とされる亜鉛粉末の量は、本発明の工程で必要とされる亜鉛粉末の量と比較してほぼ8倍だった。

#### 実施例 3

硫化銅鉱物と硫化ニッケル鉱物の浮遊選鉱に本発明の方法を使用した。このとき測定電極は硫化銅、黄銅鉱およびベントランド鉱(硫化鉄ニッケル鉱)により製造した。鉱物の相互分離を可能にするために、例えばニッケルベントランド鉱を圧下し、銅鉱物を浮遊するためにデキストリンをスラリーに加えると同時に、工程pHは、例えば

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  の助けにより増加しなければならない。本発明の方法を使用することにより、この工程は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、デキストリン、キサンチン塩酸および空気をさらに加えることにより制御される。その結果、黄銅鉍電極のポテンシャルはキサンチン塩酸のスティッキング範囲以内に維持された。そしてペントランド鉍電極のポテンシャルは、ペントランド鉍とキサンチン塩酸の間の反応により要求されたポテンシャルよりも50mV負だった。前記のポテンシャルは、例えば一般に知られた  $E_h$ -pH 図に基づき容易に決めることができる。スラリーのキサンチン塩酸の含有量は、酸化銅電極の助けにより 6mg/l に維持された。消去電圧の後、保護電圧を発生するために、供給電圧を負の方向に変化させた。本工程からの最終製品は重量で0.41%のニッケル含有量を有する発集銅と重量で0.27%の銅含有量を有する発集ニッケルだった。

それぞれの浮遊選鉱を先行技術の方法に従い実行して、不溶白金電極を使用すると（その場合に

有害なコーティング層が移転されず、その構成が妨げられない）、最終製品における発集銅のニッケル含有量は重量で1.2%だった。そして発集ニッケルの銅含有量は重量で0.98%だった。一方、先行技術工程における再生率と本発明の工程における再生率は経済的に等しい。このように、本発明の工程から得られた発集物における残留物含有量は先行技術工程から得られたそれぞれの発集物におけるよりも著しく低い。

#### 効 果

本発明は高価な材料の処理工程における電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定および調整方法に関する。そしてその時、高価な材料は電気化学ポテンシャルと成分含有量に基づき限定された再生範囲値の助けにより一括にまたは別々に再生される。本発明によれば、電気化学ポテンシャルおよび／または成分含有量の測定は少なくとも1つの電極(4、5)により、好ましくは鉍物電極により実行される。その結果、電極の物理化学状態を調整するためおよび／または電極表

面に形成されたコーティング層を除去するためおよび電極を保護するために、電極上に電極の電気化学平衡ポテンシャルと異なる供給電圧を印加する。この供給電圧は測定作業の開始以前にスイッチオフされる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、鉍物と添加成分間の安定範囲を示す電気化学的ポテンシャル  $E_h$  および pH により形成された概要図、

第2図は、発明の好ましい実施態様による、電気化学的ポテンシャルと添加成分含有量を測定するために設計された装置の一部断面側面概要図、

第3図は第2図の装置の機能の概要図である。

#### 主要部分の符号の説明

4、5 . . . 測定電極

12 . . . . . 測定セル

14a、14b . 工程段階

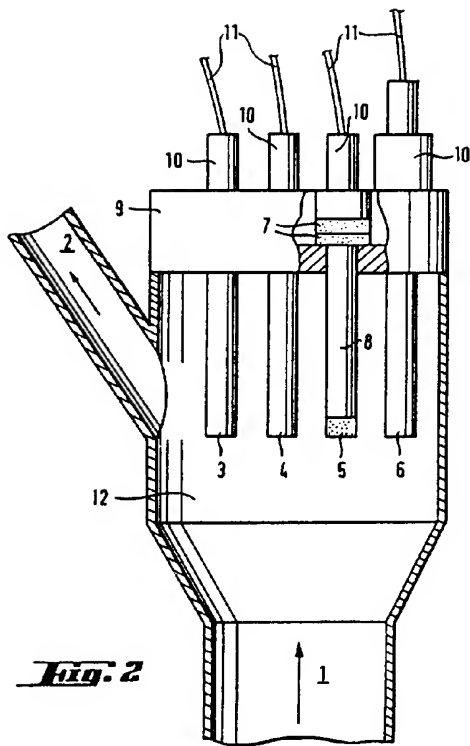


Fig. 2

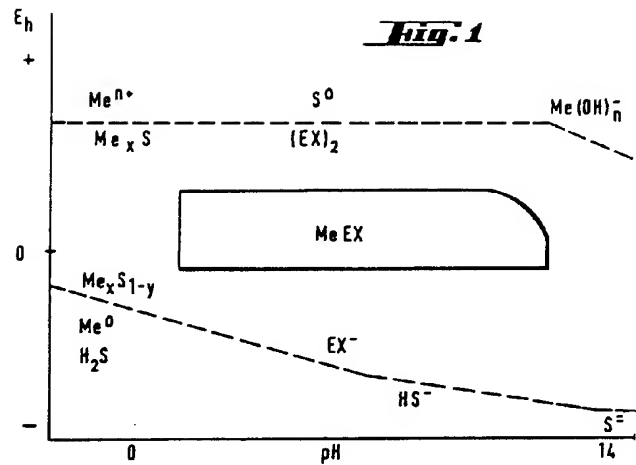


Fig. 1

- 1.... 入口パイプ  
2.... 出口パイプ  
3.... 対向電極  
4.... 測定電極  
5.... 測定電極  
6.... 参照電極

- 7.... 超音波水晶  
8.... 超音波振動子  
9.... カバー  
10.... アダプタ  
11.... 導線

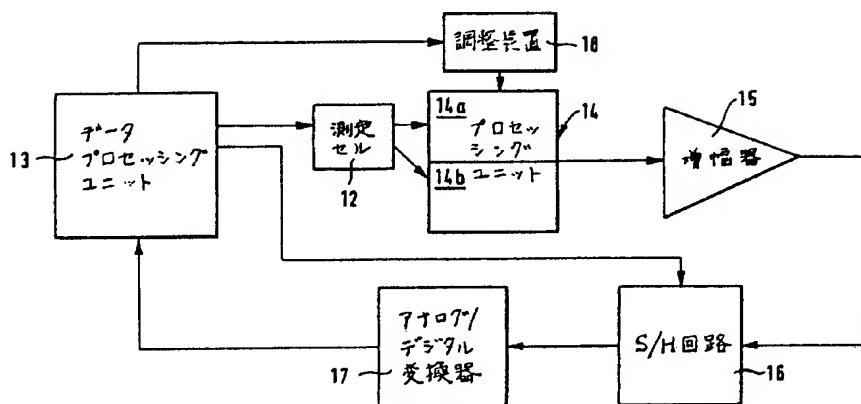


Fig. 3

- 12.... 測定セル  
13.... データプロセッシングユニット  
14.... プロセッシングユニット  
14a... 工程段階  
14b... 工程段階  
15.... 増幅器  
16.... S/H回路  
17.... アナログ/デジタル変換器  
18.... 調整装置